



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 497 155 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 49 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **05.10.94**      51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C10G 9/12**  
21 Anmeldenummer: **92100682.1**  
22 Anmeldetag: **16.01.92**

### 54 Verfahren zur Entkokung von Spaltöfen.

- |   |   |
|---|---|
| <p>30 Priorität: <b>31.01.91 DE 4102862</b></p> <p>43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:<br/><b>05.08.92 Patentblatt 92/32</b></p> <p>45 Bekanntmachung des Hinweises auf die<br/>Patenterteilung:<br/><b>05.10.94 Patentblatt 94/40</b></p> <p>84 Benannte Vertragsstaaten:<br/><b>AT BE DE ES FR GB IT NL</b></p> <p>56 Entgegenhaltungen:<br/><b>EP-A- 0 036 151</b><br/><b>EP-A- 0 337 446</b></p> | <p>73 Patentinhaber: <b>Linde Aktiengesellschaft</b><br/><b>Abraham-Lincoln-Strasse 21</b><br/><b>D-65189 Wiesbaden (DE)</b></p> <p>72 Erfinder: <b>Merz, Gerhard, Dr.-Ing.</b><br/><b>Lindenstrasse 8</b><br/><b>W-8021 Baierbrunn (DE)</b><br/>Erfinder: <b>Schmidt, Gunther, Dipl.-Ing.</b><br/><b>Whistlerweg 9</b><br/><b>W-8000 München 71 (DE)</b><br/>Erfinder: <b>Zimmermann, Heinz, Dr.-Ing.</b><br/><b>Irmisulstrasse 14a</b><br/><b>W-8000 München 71 (DE)</b></p> <p>74 Vertreter: <b>Schaefer, Gerhard, Dr.</b><br/><b>Linde Aktiengesellschaft</b><br/><b>Zentrale Patentabteilung</b><br/><b>D-82049 Höllriegelskreuth (DE)</b></p> |
|---|---|

**EP 0 497 155 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entkokung eines Spaltofens zur thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen, bei dem ein Entkokungsgas durch verkokte Anlagenteile geleitet wird, wobei ein Entkokungsabgas entsteht.

Die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere die auf die Bildung von Ethylen und anderen niederen Olefinen gerichtete thermische Spaltung, ist von großer technischer Bedeutung. Die thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe erfolgt üblicherweise in Spaltrohren, die in einer beheizbaren Spaltzone angeordnet sind. Die Spaltprodukte werden in einem nachgeschalteten Spaltgaskühler abgekühlt, um die Spaltreaktionen zum Stillstand zu bringen. Bei der Durchführung derartiger Verfahren treten jedoch eine Reihe von Nebenreaktionen auf, die zu wirtschaftlich uninteressanten oder sogar zu störenden Produkten führen. Eine solche störende Nebenreaktion ist in der Verkokung von Anlagenteilen, insbesondere der Spaltrohre und des Spaltgaskühlers, zu sehen, da sie zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs führt und im Extremfall sogar die Verlegung einzelner Leitungselemente zur Folge haben kann. Es ist deshalb bei fortschreitender Verkokung nötig, die Spaltrohre stärker zu beheizen, um die für die Umsetzung erforderliche Aufheizung der Kohlenwasserstoffe zu gewährleisten.

Es ist deshalb erforderlich, die thermische Spaltung von Zeit zu Zeit zu unterbrechen und eine Entkokung der Anlage durchzuführen. Dies erfolgt üblicherweise dadurch, daß ein Entkokungsgas, z.B. ein Gemisch aus Luft und/oder Wasserdampf, durch die weiterhin von außen beheizten Spaltrohre und den weiterhin gekühlten Spaltgaskühler geführt wird. Bei den hohen Temperaturen der Entkokung, die beispielsweise zwischen 600 und 1050 °C liegen, erfolgt dann ein Abbrand der Ablagerungen durch Oxidation bzw. Wassergas-Reaktion.

Das dabei entstehende Entkokungsabgas kann z.B. Spitzenwerte bis zu etwa 20 000 vol-ppm Kohlenmonoxid im trockenen Abgas aufweisen. Da eine unmittelbare Abgabe des Entkokungsabgases an die Atmosphäre aus Umweltschutzgründen vermieden werden sollte, wird nach dem Stand der Technik das Entkokungsabgas zur Nachverbrennung in den Feuerraum des Spaltofens eingeleitet. Da die Menge des Entkokungsabgases im Verhältnis zur aus der unterfeuerten Leistung des Spaltofens resultierenden Rauchgasmenge während der Entkokung groß ist, muß ein großer Aufwand für eine gleichmäßige Zuführung des Entkokungsabgases über den gesamten Feuerraum getrieben werden, um die Ofenbrenner sicher und störungsfrei betreiben zu können. Hierzu ist ein aufwendiges Gaskanalsystem erforderlich. Auch wird durch die

Zugabe der relativ großen Abgasmenge, die aufgeheizt werden muß, der Heizgasbedarf während der Entkokung erhöht. Ebenso hat die Abgasrückführung Konsequenzen auf die Auslegung der Konvektionszone, die üblicherweise bei Rückführung für höhere Temperaturen ausgelegt werden muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten, daß auf wirtschaftliche Weise eine weitgehende Reinigung des Entkokungsabgases erreicht wird, so daß es ohne Bedenken an die Atmosphäre abgegeben werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Entkokungsabgas katalytisch behandelt wird.

Bei Verwendung eines Katalysators für die Nachverbrennung von unvollständig verbrannten Komponenten des Entkokungsabgases wird das Verfahren wesentlich vereinfacht. Die Kohlenmonoxidanteile und andere unverbrannte Bestandteile im Entkokungsabgas werden soweit vermindert, daß das Entkokungsabgas direkt an die Atmosphäre abgegeben werden kann. Zweckmäßigerweise wird ein Oxidationskatalysator eingesetzt, der bei den gegebenen Abgastemperaturen eine weitgehende Oxidation, z.B. des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid, erlaubt. Bevorzugt wird die katalytische Behandlung des Entkokungsabgases bei einer Abgastemperatur von ca. 200 bis 600 °C durchgeführt. Bekanntlich ist den Spaltrohren üblicherweise ein Spaltgaskühler zur Kühlung der Spaltprodukte nachgeschaltet, der ebenso wie die Spaltrohre während des Spaltbetriebs verkokt. Deshalb wird das Entkokungsgas über den Spaltgaskühler geleitet und weist nach Verlassen des Kühlers die gewünschte Temperatur von ca. 200 bis ca. 600 °C auf, so daß es zur katalytischen Nachverbrennung weder aufgeheizt noch abgekühlt werden muß. Der Katalysator kann in die ohnehin erforderliche Abgasrohrleitung zum Kamin installiert werden. Als Entkokungsgas wird vorzugsweise ein Wasserdampf und/oder Sauerstoff enthaltender Gasstrom, insbesondere ein Wasserdampf-Luft-Gemisch, verwendet.

Als besonderer Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens erweist sich die Tatsache, daß der Katalysator keinerlei Betriebsmittel benötigt, wodurch das Verfahren äußerst wirtschaftlich arbeitet. Mit dem Verfahren wird eine Reduzierung des Kohlenmonoxidanteils im Entkokungsabgas bis unter die derzeit strengsten Abgasgrenzwerte mit hoher Betriebssicherheit erreicht. Im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten Lösungen ist kein aufwendiges Abgasverteilungssystem in den Feuerraum des Spaltofens erforderlich. Auch muß die Feuerraumisolierung nicht durch die Abgaseinführung durchbrochen werden, so daß Wärmeverluste und die Gefahr der Zufuhr von Falsch-

luft vermieden werden. Daher ist beim erfindungsgemäßen Verfahren der Heizgasbedarf in allen Betriebsarten wesentlich geringer als bei den bekannten Verfahren, insbesondere gibt es keine Störung des Ofenbetriebes, z.B. ungünstige Veränderung des Flammenbildes und daraus resultierender Überhitzung einzelner Zonen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines in der Figur schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert:

In der Figur ist ein Spaltofen 1 in stark vereinfachter Form dargestellt, der für die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Naphta oder Gasöl ausgelegt ist. Er besteht im wesentlichen aus einer Strahlungszone 2 und einer Konvektionszone 3. In der Strahlungszone 2 werden durch Brenner 4 die für die thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe erforderlichen hohen Temperaturen erzeugt. Dazu werden die Brenner 4 über Leitung 5 mit flüssigem oder gasförmigem Brennstoff versorgt. Die bei der Verbrennung gebildeten heißen Rauchgase treten am oberen Ende der Strahlungszone 2 über einen Verbindungskanal 6 in die seitlich versetzte Konvektionszone 3 über. Nachdem die Rauchgase den größten Teil des Wärmeinhalts an die die Wärmetauscher 7 bis 9 durchströmenden Medien abgegeben haben, treten sie am oberen Ende der Konvektionszone 3 aus dem Spaltofen 1 aus und werden, gegebenenfalls nach einer Reinigung, über ein Abgasrohr 23 einem Schornstein 10 zugeführt.

Frisches Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial wird über Leitung 11 dem im oberen Bereich der Konvektionszone angeordneten Wärmetauscher 7 zugeführt und dort gegen bereits weitgehend abgekühltes Rauchgas vorgewärmt. Anschließend wird es über die Leitungen 12 und 13 in die Wärmetauscher 8 und 9 geführt, um dort weiter erwärmt zu werden. Danach gelangt es über Leitung 14 in die Strahlungszone 2 und wird dort in einer strahlungsbeheizten Rohrschlange 15 auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Die heißen Spaltgase treten bei 16 aus dem Spaltofen 1 aus und werden sofort in einem Quenchkühler 17 abgekühlt, um die Spaltreaktionen zum Stillstand zu bringen. Die abgekühlten Spaltgase verlassen die hier dargestellte Anlage über Leitung 18 und werden einer Fraktionierung zugeführt.

Bei längerem Betrieb des Spaltofens 1 kommt es zu Koksablagerungen in den von den Kohlenwasserstoffen durchströmten Anlagenteilen, was zu den in der Beschreibungseinleitung geschilderten Problemen führt. Zur Entkokung der Anlage wird die Zufuhr des Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials durch Schließen des Ventils 20 unterbrochen und über Leitung 19 ein Gemisch aus Luft und Wasserdampf durch die verkokten Leitungen bzw. Wärmetauscher geschickt. Die Wärmetauscher 7 bis 9

und die Rohrschlange 15 werden weiterhin mittels der Brenner 4 beheizt. Bei den hohen Temperaturen in den Anlagenteilen, die zwischen 600 und 1050 °C liegen, erfolgt dann ein Abbrand der Ablagerungen. Dabei fällt ein Entkokungsabgas an, das bis zu etwa 20 000 vol-ppm Kohlenmonoxid im trockenen Abgas enthält und nicht unbehandelt an die Atmosphäre abgegeben werden kann.

Das Entkokungsabgas wird bei 16 aus dem Spaltofen 1 abgezogen und über den Spaltgaskühler 17 geleitet. Dort wird das Entkokungsabgas auf eine Temperatur von ca. 400 °C abgekühlt. Das Entkokungsabgas weist nun eine für eine katalytische Umsetzung des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid geeignete Temperatur auf. Nach Verlassen des Spaltkühlers 17 wird das Entkokungsabgas einem Oxidationskatalysator 21 zugeführt. Das vom Katalysator 21 abgezogene gereinigte Entkokungsabgas wird über Leitung 22 und das Abgasrohr 23 dem Schornstein 10 zugeführt. Der Kohlenmonoxidanteil im gereinigten Abgas ist so gering, daß eine Abgabe an die Atmosphäre unbedenklich ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Entkokung eines Spaltofens zur thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen, bei dem ein Entkokungsgas durch verkokte Anlagenteile geleitet wird, wobei ein Entkokungsabgas entsteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Entkokungsabgas katalytisch behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Entkokungsgas ein wasserdampf- und/oder sauerstoffhaltender Gasstrom eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch behandelte Entkokungsabgas direkt an die Atmosphäre abgegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur katalytischen Behandlung des Entkokungsabgases ein Oxidationskatalysator zur Oxidation von Kohlenmonoxid und anderen unvollständig verbrannten Komponenten eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Behandlung des Entkokungsabgases bei einer Abgastemperatur von ca. 200 bis ca. 600 °C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei dem Spaltofen ein Spaltgaskühler zur

Kühlung der Spaltprodukte nachgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Entkokungsabgas zunächst dem Spaltgaskühler zugeführt wird und anschließend katalytisch behandelt wird.

### Claims

1. Method for decoking a cracking furnace for thermal cracking of hydrocarbons, in which a decoking gas is passed through coked parts of the installation, producing a waste decoking gas, characterised in that the waste decoking gas is treated catalytically. 10
2. Method according to claim 1, characterised in that a stream of gas containing water vapour and/or oxygen is used as the decoking gas. 15
3. Method according to claim 1 or 2, characterised in that the waste decoking gas treated catalytically is emitted directly to the atmosphere. 20
4. Method according to one of claims 1 to 3, characterised in that for catalytic treatment of the waste decoking gas an oxidation catalyst is used to oxidise carbon monoxide and other incompletely burnt components. 25
5. Method according to one of claims 1 to 4, characterised in that the catalytic treatment of the waste decoking gas is carried out at a waste gas temperature of approx. 200 to approx. 600 °C. 30
6. Method according to one of claims 1 to 5, in which a cracked gas cooler is connected after the cracking furnace to cool the cracking products, characterised in that the waste decoking gas is first passed to the cracking gas cooler and then treated catalytically. 40

### Revendications

1. Procédé de décokéfaction d'un four de craquage pour le craquage thermique d'hydrocarbures, dans lequel on fait circuler un gaz de décokéfaction dans les parties de l'installation encrassées par le coke, ce qui donne naissance à un gaz d'échappement de décokéfaction, caractérisé en ce qu'on traite les effluents gazeux de décokéfaction par voie catalytique. 45
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit, comme gaz de décokéfaction, un courant de gaz contenant de la vapeur d'eau et/ou de l'acide. 55

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on évacue directement à l'atmosphère les effluents gazeux de décokéfaction traités par voie catalytique. 5
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, pour le traitement catalytique des effluents gazeux de décokéfaction, on utilise un catalyseur d'oxydation pour l'oxydation du monoxyde de carbone et des autres composants incomplètement brûlés. 10
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on réalise le traitement catalytique des effluents gazeux de décokéfaction à une température comprise entre environ 200 et environ 600 °C. 15
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel un réfrigérant de gaz craqué est monté en aval du four de craquage pour refroidir les produits obtenus par craquage, caractérisé en ce que l'on amène tout d'abord les effluents gazeux de décokéfaction au réfrigérant de gaz craqué et en ce qu'on les traite ensuite par voie catalytique. 20

